

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-119172

(P2004-119172A)

(43) 公開日 平成16年4月15日(2004.4.15)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/58	H O 1 M 4/58	5 H O 2 9
H O 1 M 4/02	H O 1 M 4/02	5 H O 5 0
H O 1 M 10/40	H O 1 M 10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-280226 (P2002-280226)	(71) 出願人	000183303
(22) 出願日	平成14年9月26日 (2002. 9. 26)		住友金属鉱山株式会社
			東京都港区新橋5丁目11番3号
		(74) 代理人	100106596
			弁理士 河備 健二
		(72) 発明者	松本 哲
			愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属
			鉱山株式会社新居浜研究所内
		Fターム(参考)	5H029 AJ03 AJ14 AK03 AL12 AM03
			AM05 AM07 BJ03 CJ02 CJ08
			CJ11 DJ16 HJ01 HJ02 HJ05
			HJ07 HJ08 HJ14
			5H050 AA08 AA19 BA16 BA17 CA08
			CB07 FA17 GA02 GA10 GA11
			HA01 HA02 HA05 HA07 HA08
			HA14

(54) 【発明の名称】 非水系電解質二次電池用正極活物質、その製造方法および非水系電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ土類金属で置換したリチウム遷移金属複合酸化物の正極活物質において、原料の二次粒子形状を維持したまま、電極を形成する際の成形性、充填密度を損なわずに、電池の高容量化を図ることができる非水系電解質二次電池用正極活物質等を提供する。

【解決手段】 化学式： $Li_{1+x}M_{1-y}L_yO_2$ （式中、MはCo又はNiのいずれか一種以上の金属元素、Lはアルカリ土類金属元素であり、 x, y は $-1, 0 < x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.12$ である）で表されるリチウム複合酸化物からなる非水系電解質二次電池用正極活物質であって、リチウム複合酸化物は、球状又は楕円球状の二次粒子形状を有し、タップ密度と比表面積及びタップ密度と平均粒子径の両関係式を満たし、アルカリ土類金属は、アルカリ土類金属酸化物として偏析又は単独分離せずに、実質的に固溶していることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質等を提供した。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化学式： $Li_1 + x M_1 - y L_y O_2$ （式中、MはCoまたはNiのいずれか一種以上の金属元素、Lはアルカリ土類金属元素であり、 x 、 y は $-1.0 < x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.12$ である）で表されるリチウム複合酸化物からなる非水系電解質二次電池用正極活物質であって、

(a) 上記リチウム複合酸化物は、球状または楕円球状の二次粒子形状を有し、

(b) 次式(1)で示されるタップ密度（単位： g/ml ）と比表面積（単位： m^2/g ）との関係式を満たし、

$$\text{式(1)}: 0.8 \leq [(\text{タップ密度}) \times 10 \div \{(\text{比表面積}) + 20\}] \leq 1.5 \quad 10$$

(c) 次式(2)で示されるタップ密度（単位： g/ml ）と粒度分布D50（単位： μm ）との関係式を満たし、および

$$\text{式(2)}: 1 \leq \{(\text{タップ密度}) \times 10 \div (\text{粒度分布D50})\} \leq 3$$

(d) その中に含まれるアルカリ土類金属は、アルカリ土類金属酸化物として偏析または単独分離せずに、実質的に固溶していることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

下記(I)～(III)の工程を含むことを特徴とする請求項1に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

(I) 平均粒子径が $5 \sim 20 \mu m$ で、二次粒子の形状が球状または楕円球状であるコバルトまたはニッケル化合物に、コバルトまたはニッケルとアルカリ土類金属とのモル比が $1-y:y$ （但し、 y は $0 < y \leq 0.12$ なる条件を満たす）となるように、あらかじめアルカリ土類金属を共沈させる工程 20

(II) 得られた共沈物と、平均粒子径 $5 \mu m$ 以下のリチウム化合物とを、リチウムと（コバルトまたはニッケル＋アルカリ土類金属）とのモル比 $Li/(M+L)$ が 0.98 以上になるように混合する工程

(III) 得られた混合物を $800 \sim 1100^\circ C$ の温度で熱処理する工程

【請求項 3】

前記(I)の工程で得られた共沈物は、炭酸化合物であることを特徴とする請求項2に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。 30

【請求項 4】

請求項1に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質を含む正極を用いてなる非水系電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水系電解質二次電池用正極活物質、その製造方法および非水系電解質二次電池に関するものであり、より詳しくは、粉碎することなしに二次粒子形状を維持しつつアルカリ土類金属を固溶させることにより、電極を形成する際の成形性や充填密度を向上させ、さらにタップ密度と比表面積およびタップ密度と平均粒子径の関係式を満たすことにより、高い電池容量を持たせることが可能となる非水系電解質二次電池用正極活物質、その製造方法および非水系電解質二次電池に関するものである。 40

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯機器の普及に伴い、高いエネルギー密度を有する小型、軽量の二次電池の要求が高まっている。このような二次電池として、非水電解液タイプのリチウムイオン二次電池があり、その研究開発が盛んに行われ、実用化されてきている。このリチウムイオン二次電池は、リチウム複合酸化物を活物質とする正極と、リチウム、リチウム合金、金属酸化物あるいはカーボンのような、リチウムを吸蔵、放出することが可能な材料を活物質とする負極と、非水電解液を含むセパレーターまたは固 50

体電解質を主要構成要素としている。

【0003】

これら構成要素のうち、正極活物質として検討されているものには、リチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2)、リチウムニッケル複合酸化物 (LiNiO_2)、リチウムマンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4) 等がある。特に、リチウムコバルト複合酸化物を正極に用いた電池では、優れた初期容量特性やサイクル特性を得るための開発がこれまで数多く行われてきており、すでにさまざまな成果が得られ、実用化に至っている。

【0004】

上記リチウムイオン二次電池においては、使用されている携帯機器の小型化・軽量化や多機能化などの進展に伴い、今まで以上に高容量かつ熱安定性の高いものが求められている。

10

特に容量に関しては、冒頭に述べた小型化の観点から、単位体積当たりの放電容量の大きいものが求められている。また、リチウムコバルト複合酸化物およびリチウムニッケル複合酸化物では、純粋にコバルトあるいはニッケルのみで合成した材料を正極活物質として用いてリチウムイオン二次電池を作製した場合には、高温環境下で使用されたり保存されたときに、電池性能を損ない易いという欠点は、いまだ解決されずに残っている。

【0005】

このような欠点を解決するために、コバルトあるいはニッケルの一部を、アルカリ土類金属、アルミニウムなどの金属元素に置き換える方法が提案されている（例えば、特許文献1、特許文献2及び特許文献3参照。）。これにより、結晶構造の安定性が向上し、サイクル特性や高温保持特性が改善されることが知られている。

20

一般に、これらの金属元素を添加する際には、反応性を向上させ、また反応をより均一に進行させるために、原料の金属元素化合物やコバルトあるいはニッケル化合物、リチウム化合物をよく粉碎して混合してから合成する必要がある。

しかしながら、このような方法で得られた複合酸化物は、その工程上、粒子が非常に細くなるために、正極を形成する際の成形性が悪い上、電極としての充填密度を上げられず、単位体積当たりの電池としての容量が低いものになってしまうという問題点がある。

【0006】

また、反応性を高め、反応をより均一に進めるための方法として、添加する金属元素化合物、コバルトあるいはニッケルの化合物、リチウム化合物を溶媒に溶かして混合し、スプレードライなどで噴霧して乾燥し、同時に反応を進行させる方法なども提案されている（例えば、特許文献4参照。）。

30

しかしながら、この方法で得られた複合酸化物は、細かい一次粒子が凝集した二次粒子の形態をもっているものの、二次粒子内部が中空となっているため、十分な密度と強度のものが得られず、結果的に電極としての充填密度を上げられないという問題点を有していた。

さらに、添加元素M（MはMg, Al, Cu, Znの中から選ばれる少なくとも1種）を共沈することにより、得られた添加元素共沈酸化コバルトをリチウム化合物と混合し加熱合成してリチウム複合コバルト酸化物を得る方法が提案されている（例えば、特許文献5参照。）。

40

しかしながら、このような方法で得られた複合酸化物は、その粒形状が不定形であり、電極を形成する際の成形性、充填密度を良好に保つのが難しいという問題点を有していた。また、上記のコバルト又はニッケルから選ばれる少なくとも1種類の元素とリチウムとの複合酸化物にアルカリ土類金属を添加した正極活物質では、熱安定性は改善されたが、電極を形成する際の成形性、充填密度を向上させ、かつ電池として高容量を具備させることが難しいという問題点を有していた。

【0007】

【特許文献1】

特開平8-138670号公報（特許請求の範囲等）

【特許文献2】

50

特開平 9-293505 号公報 (特許請求の範囲等)

【特許文献 3】

特開平 11-135119 号公報 (特許請求の範囲等)

【特許文献 4】

特開平 10-74517 号公報 (第 3 頁、段落 [0012] 等)

【特許文献 5】

特開 2002-198051 号公報 (特許請求の範囲等)

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は、上記のような問題点に着目してなされたものであり、本発明の目的は、アルカリ土類金属で置換したリチウム遷移金属複合酸化物の正極活物質において、原料の二次粒子形状を維持したまま、電極を形成する際の成形性、充填密度を損なわずに、電池の高容量化を図ることができる非水系電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、コバルトあるいはニッケルの一部がアルカリ土類金属で置換されたリチウム複合酸化物を正極活物質に適用するに際して、細かい一次粒子が凝集して比較的密に詰まった球状または楕円球状の二次粒子を構成した特定の粉体特性を有したものであって、かつコバルトあるいはニッケルにアルカリ土類金属を固溶させた化合物原料にリチウム化合物を混合して、熱処理することにより得たリチウム複合酸化物を用いることにより、さらにタップ密度と比表面積およびタップ密度と平均粒子径の両関係式を満たすことにより、前述した問題が起これらに、成形性、充填性に優れ、高容量を有する非水系電解質二次電池が得られることを見出した。本発明は、このような技術的知見に基づき、完成に至ったものである。

【0010】

すなわち、本発明の第 1 の発明によれば、化学式： $Li_{1+x}M_{1-y}L_yO_2$ (式中、M は Co または Ni のいずれか一種以上の金属元素、L はアルカリ土類金属元素であり、x、y は $-1.0 < x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.12$ である) で表されるリチウム複合酸化物からなる非水系電解質二次電池用正極活物質であって、

(a) 上記リチウム複合酸化物は、球状または楕円球状の二次粒子形状を有し、

(b) 次式 (1) で示されるタップ密度 (単位: g/ml) と比表面積 (単位: m^2/g) との関係式を満たし、

式 (1): $0.8 \leq [(タップ密度) \times 10 \div \{(比表面積) + 20\}] \leq 1.5$

(c) 次式 (2) で示されるタップ密度 (単位: g/ml) と粒度分布 D50 (単位: μm) との関係式を満たし、および

式 (2): $1 \leq \{(タップ密度) \times 10 \div (粒度分布 D50)\} \leq 3$

(d) その中に含まれるアルカリ土類金属は、アルカリ土類金属酸化物として偏析または単独分離せずに、実質的に固溶していることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質が提供される。

【0011】

一方、本発明の第 2 の発明によれば、下記 (I) ~ (III) の工程を含むことを特徴とする第 1 の発明に係る非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法が提供される。

(I) 平均粒子径が $5 \sim 20 \mu m$ で、二次粒子の形状が球状または楕円球状であるコバルトまたはニッケル化合物に、コバルトまたはニッケルとアルカリ土類金属とのモル比が $1-y:y$ (但し、y は $0 < y \leq 0.12$ なる条件を満たす) となるように、あらかじめアルカリ土類金属を共沈させる工程

(II) 得られた共沈物と、平均粒子径 $5 \mu m$ 以下のリチウム化合物とを、リチウムと (コバルトまたはニッケル + アルカリ土類金属) とのモル比 $Li/(M+L)$ が 0.98 以上になるように混合する工程

(I I I) 得られた混合物を800～1100℃の温度で熱処理する工程

また、本発明の第3の発明によれば、第2の発明において、前記(I)の工程で得られた共沈物は、炭酸化物であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法が提供される。

さらに、本発明の第4の発明によれば、第1の発明の非水系電解質二次電池用正極活物質を含む正極を用いてなることを特徴とする非水系電解質二次電池が提供される。

【0012】

本発明は、上記した如く、化学式： $Li_{1+x}M_{1-y}L_yO_2$ （式中、MはCoまたはNiのいずれか一種以上の金属元素、Lはアルカリ土類金属元素であり、 x, y は $-1.0 < x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.12$ である）で表されるリチウム複合酸化物からなる非水系電解質二次電池用正極活物質であって、上記リチウム複合酸化物は、球状または楕円球状の二次粒子形状を有し、タップ密度と比表面積およびタップ密度と平均粒子径の両関係式を満たし、さらに、その中に含まれるアルカリ土類金属は、アルカリ土類金属酸化物として偏析または単独分離せずに、実質的に固溶していることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質などに係わるものであるが、その好ましい態様としては、次のものが包含される。

【0013】

(1) 第2の発明において、熱処理温度が900～1000℃であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

(2) 第3の発明において、正極は、さらに導電材（又は導電助剤）と結着剤を含むことを特徴とする非水系電解質二次電池。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について、各項目毎に詳細に説明する。

本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、化学式： $Li_{1+x}M_{1-y}L_yO_2$ （式中、MはCoまたはNiのいずれか一種以上の金属元素、Lはアルカリ土類金属元素であり、 x, y は $-1.0 < x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.12$ である）で表されるリチウム複合酸化物からなるものであって、該リチウム複合酸化物は、球状または楕円球状の二次粒子形状を有し、タップ密度と比表面積およびタップ密度と平均粒子径の両関係式を満たし、さらに、その中に含まれるアルカリ土類金属は、アルカリ土類金属酸化物として偏析または単独分離せずに、実質的に固溶していることを特徴とするものである。

【0015】

1. リチウム複合酸化物からなる非水系電解質二次電池用正極活物質

本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、二次電池において、コバルトあるいはニッケルの一部を、電池容量向上のために、アルカリ土類金属で置換したリチウムコバルト複合酸化物やリチウムニッケル複合酸化物からなる正極活物質である。

【0016】

リチウム複合酸化物は、二次電池の正極活物質として用いる場合、通常結晶構造からリチウムがイオンとして脱離挿入することによって、充放電が行われる。

一般に、金属元素などで置換しない純粋なリチウムコバルトあるいはリチウムニッケル複合酸化物は、熱安定性、特に過充電時の電池としての発熱開始温度に問題があるといわれる。これは、活物質結晶構造からのリチウムイオン脱離量が多くなることにより、結晶構造が不安定になり、ここに熱エネルギーを加えることで結晶構造が崩れ、酸素放出による発熱が起こることを契機に、急激に発熱・発火すると考えられている。この構造破壊を防ぐために、コバルトあるいはニッケルの一部を他元素に置換する方法がある。

しかしながら、一般にコバルトあるいはニッケルの一部を他元素で置換するためには、合成の際に、コバルトあるいはニッケル原料化合物と置換金属原料化合物とをリチウム原料化合物と粉碎しながらよく混合する必要がある。これは、粉末固体を反応物質として用いる固相反応では、固相相互の接触部分で反応が開始し、それら界面に反応生成物が生成することにより反応が進行していくため、粉末粒子が微細であればあるほど、接触部分は増

10

20

30

40

50

大し、均一な組成が得られるためである。

このような理由から、できるだけ均一な組成になるように、細かく粉碎混合する方法により合成された元素置換型リチウム複合酸化物は、ある種の置換元素により熱安定性が改善されている。

【0017】

しかし、これを二次電池における正極材料としての観点から見ると、細かい粒子が多数存在するため、電極としての充填性に直接影響するタップ密度が低くなり、そのため電極を形成する際の成形性が悪い上、導電材又は導電助剤として添加するカーボンや、成形性を向上させるための結着剤、さらには電解液の量を多くしなければならない。その結果として成形された正極の単位体積中に含まれる活物質の量は、少なくなり、最終的に電池の容量が低下してしまうという問題がある。

10

【0018】

一方、コバルトあるいはニッケルの原料と他金属元素を含む原料とを、両方溶媒に溶かして混合し、その後溶媒を蒸発させて原子レベルの混合を実現する方法もあるが、例えばスプレードライのような方法では、二次粒子内部が中空な球状粒子となり、その強度、タップ密度が十分なものとはならない。

【0019】

これに対し、本発明に係るリチウム複合酸化物の製造方法は、共沈法のようにコバルトあるいはニッケルの原料と他金属元素とを含む原料を原子レベルで共沈させた粉体をリチウム塩と合成する方法であって、組成の均一性という観点からは最も理想的な方法であり、得られる粉末の粒径の制御ができる特徴も有している。

20

【0020】

一般に、粉体ができるだけ大きなタップ密度（充填密度）をもつようにするためには、幾何学的には粉体の粒子が球状で、ある程度の幅を持った粒度分布をもつことが重要であるが、現実の正極活物質としての粉末を考えると、原料の粒子の形状は、球に近く、できるだけ粒度分布がシャープであり、その中心粒径が数 μm ～数十 μm 程度であり、かつ電極を形成する際の成形性を考慮すると、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粉はできるだけ少ない方が好ましい。このような望ましい粉体性状をもつコバルトあるいはニッケル化合物は、実際に調整可能で、入手できる。

【0021】

本発明に係るリチウム複合酸化物は、上記のような粉体性状をもつコバルトあるいはニッケル化合物を原料として、その望ましい粉体特性を維持するようにコバルトあるいはニッケル化合物に他金属元素を固溶（共沈）させた原料化合物を用いて合成を行なうことにより、コバルトあるいはニッケル原料と同様の望ましい粉体特性を持ち、上記のような問題点を回避することができるものである。

30

【0022】

すなわち、本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、化学式： $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{L}_y\text{O}_2$ （但し、MはCo、Niのいずれか一種以上の金属元素、Lはアルカリ土類金属元素、xとyは $-1.0 < x \leq 0.2$ かつ $0 < y \leq 0.12$ なる条件を満たす）で表される、コバルト又はニッケルから選ばれる少なくとも1種類の元素とリチウムとの複合酸化物からなり、複合酸化物の二次粒子の形状が球状または楕円球状であることを特徴とするものであって、このような非水系電解質二次電池用正極活物質が上記のような問題点を回避することができる。

40

上記の化学式において、xの取り得る範囲について、xが -1.0 （ $x = -1.0$ ）とすると、Liが0になり、リチウム複合化合物でなくなり、一方、 $x > 0.2$ とすると、過剰のLiが Li_2CO_3 となり析出し、リチウム複合酸化物以外の物質が存在することとなり、正極活物質を減ずることとなる。また、yについては、 $y > 0.12$ とすると、アルカリ土類金属元素の固溶限界を超えてしまい、アルカリ土類金属酸化物として析出したり、単独分離して存在するようになる。

【0023】

50

また、このような粉体特性を維持するリチウム複合酸化物は、タップ密度（単位：g/m³）と比表面積（単位：m²/g）の関係において、 $0.8 \leq \left[\frac{(\text{タップ密度}) \times 10}{\{(\text{比表面積}) + 20\}} \right] \leq 1.5$ なる関係式（1）を満足し、かつタップ密度（単位：g/m³）と粒度分布D₅₀（平均粒子径）（単位：μm）の関係においては、 $1 \leq \left\{ \frac{(\text{タップ密度}) \times 10}{(\text{粒度分布D}_{50})} \right\} \leq 3$ なる関係式（2）を満足するときに、初期放電容量が非常に高い値を示す。

【0024】

これらの関係式について、さらに説明すると、リチウム複合酸化物のタップ密度（単位：g/m³）と比表面積（単位：m²/g）の関係を示したものが図1であり、図1の二つの直線に挟まれたものが関係式（1）を満足するものであり、また、リチウム複合酸化物のタップ密度（単位：g/m³）と平均粒子径（単位：μm）の関係を示したものが図2であり、図2の二つの直線に挟まれたものが関係式（2）を満足するものである。尚、図1と図2において、黒塗りの部分（リチウム複合酸化物）が両方の関係式を満足するものであり、初期放電容量が非常に高い値を示すものである。

【0025】

このような粉体特性をもつリチウム複合酸化物を製造する際、アルカリ土類金属は多いほど、熱安定性が向上するが、コバルトあるいはニッケル化合物の粉体特性が損なわれるような粉碎混合工程を用いなければ、アルカリ土類金属を均一に固溶させることは、一般に難しい。

【0026】

しかしながら、二次粒子の形状が球状または楕円球状であるコバルトあるいはニッケル化合物の粉体特性が損なわれるような粉碎混合工程を経ずに、アルカリ土類金属を固溶させるには、コバルトあるいはニッケル化合物に、アルカリ土類金属を、単に固溶（共沈）させるだけではなく、前記したように、リチウムと（コバルトあるいはニッケル＋アルカリ土類金属）とのモル比L_i / (M + L) を0.98以上にすることが非常に重要であり、その結果、本発明に係るリチウム複合酸化物は、X線回折による解析において、 $2\theta = 42 \sim 44^\circ$ の範囲にアルカリ土類金属酸化物のピークが現れず、実質的にアルカリ土類金属酸化物の偏析あるいは単独分離を防ぐことができる。

アルカリ土類金属酸化物が偏析を起こす、あるいは単独分離することにより、リチウム複合酸化物組成の均一性が損なわれ、熱安定性や成形性に問題が生じるため、アルカリ土類金属酸化物の偏析を起こさないことが重要となる。

【0027】

本発明において、原料のリチウム化合物としては、炭酸リチウムや水酸化リチウム、水酸化リチウム一水和物、硝酸リチウム、過酸化リチウムなどを用いることができる。

また、原料のコバルトあるいはニッケルの化合物としては、アルカリ土類金属を固溶（共沈）させる必要があるため、酸化物、水酸化物、炭酸化物など二次粒子の形状が球状または楕円球状であるような粉体特性をもつものであれば、特に制限なく用いることができる。中でも、アルカリ土類金属を固溶させたコバルトあるいはニッケル原料化合物を利用するに際し、粒度分布が数μm～十数μmとシャープで二次粒子の形状が球状または楕円球状である方が電池特性に有利になるため、水酸化物あるいは炭酸化物がより好ましく、さらには炭酸化物の方が粒度をより均一に揃えることが可能であり、特に好ましい。

【0028】

2. リチウム複合酸化物の製造方法

本発明に係るリチウム複合酸化物の製造方法は、前記したように、コバルトあるいはニッケルの原料と他金属元素とを含む原料を原子レベルで共沈させた粉体をリチウム塩と合成する方法であって、組成の均一性という観点からは最も理想的な方法であり、得られる粉末の粒径の制御ができる特徴も有しており、下記（I）～（III）の工程を含むことを特徴とするものである。

（I）平均粒子径が5～20μmで、二次粒子の形状が球状または楕円球状であるコバルトまたはニッケル化合物に、コバルトまたはニッケルとアルカリ土類金属とのモル比が1

10

20

30

40

50

—y : y (但し、y は $0 < y \leq 0.12$ なる条件を満たす) となるように、あらかじめアルカリ土類金属を共沈させる工程

(I I) 得られた共沈物と、平均粒子径 $5 \mu\text{m}$ 以下のリチウム化合物とを、リチウムと (コバルトまたはニッケル+アルカリ土類金属) とのモル比 $L i / (M + L)$ が 0.98 以上になるように混合する工程

(I I I) 得られた混合物を $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で熱処理する工程

【0029】

上記の (I) の工程は、平均粒子径 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ で二次粒子の形状が球状または楕円球状であるコバルトあるいはニッケル化合物とアルカリ土類金属のモル比が $1 - y : y$ (但し、y は $0 < y \leq 0.12$ なる条件を満たす) となるように、あらかじめアルカリ土類金属を固溶 (共沈) させる工程である。平均粒子径が $5 \mu\text{m}$ 未満では、比表面積が大きくなりすぎて発熱が激しく起こる場合があり、電池組立後の安全性の面で問題が起き、一方、平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ を超えると、電池のサイクル特性や負荷特性が悪くなる他、シート上にペーストを塗布する際凹凸が発生し、正極板として好ましくない。

共沈法としては、コバルトおよびマグネシウムの硫酸塩あるいは硝酸塩、塩化物を規定の組成に合うように混合した水溶液を作製し、水酸化物の沈殿を得る場合は、苛性ソーダとアンモニア水溶液を、 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ の間の温度で維持した該水溶液中に滴下し、沈殿を得るものである。苛性ソーダ滴下量で PH をコントロールし粒径を制御する。また、炭酸化物の沈殿を得る場合は、アンモニア水溶液に炭酸ガスを十分飽和させ、 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ の間の温度で維持した該水溶液中に滴下し沈殿を得る。どの場合でも、 20°C 未満では反応が悪く、夏場は冷却コストもかかり、一方、 80°C を超えるとアンモニアの揮発が激しく、反応容器内濃度が安定しない。炭酸化物の沈殿を得る場合では、反応中に生成された炭酸コバルトが酸化し、生成物に変化する場合がある。安定して反応を維持するためには、温度範囲は $40 \sim 60^\circ\text{C}$ がより好ましい。

また、上記 (I I) の工程は、(I) の工程で得られた共沈物、すなわち、あらかじめアルカリ土類金属を固溶 (共沈) させたコバルトあるいはニッケル化合物と、平均粒子径 $5 \mu\text{m}$ 以下のリチウム化合物とを、リチウムと (コバルトまたはニッケル+アルカリ土類金属) とのモル比 $L i / (M + L)$ が 0.98 以上になるように混合する工程である。このモル比が 0.98 未満であると、アルカリ土類金属酸化物の偏析あるいは単独分離を起こす可能性がある。混合法としては、形態を崩すことのない方法として、乾式では気流混合や高速回転攪拌混合、湿式では混合造粒を用いるが、この際も粒子に大きく負荷のかからない程度の混合条件が望ましい。

さらに、上記 (I I I) の工程は、(I I) の工程で得られた混合物を、 $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で熱処理する工程であり、高い結晶性、電池特性をもたせるためには、熱処理温度 $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ がより好ましい。

【0030】

3. 非水系電解質二次電池

本発明に係る非水系電解質二次電池は、上記で説明したリチウム複合酸化物からなる非水系電解質二次電池用正極活物質を含む正極を用いることを特徴とするものである。通常、非水系電解質二次電池であるリチウムイオン二次電池は、リチウム複合酸化物を活物質とする正極と、リチウムを吸蔵、放出することが可能な材料を活物質とする負極と、非水電解液を含むセパレーターまたは固体電解質を主要構成要素としている。

【0031】

非水系電解質二次電池の正極としては、リチウム複合酸化物からなる活物質以外に、通常、さらに導電材 (又は導電助剤) と成形性を向上させるための結着剤 (バインダー) を含み、これらを支持し、導電性を付与する平板で構成される。その導電材 (又は導電助剤) としては、例えば、カーボン、アセチレンブラックなどの炭素材が挙げられ、また、結着剤としては、例えば、P V D F (ポリ沸化ビニリデン) などが挙げられる。

また、負極の活物質としては、具体的にはリチウム金属、リチウム合金、金属酸化物、カーボン (炭素材) などが挙げられる。

10

20

30

40

50

さらに、非水電解液としては、プロピレンカーボネート（PC）やエチレンカーボネート（EC）と、ジエトキシエタン（DEE）やジメトキシエタン（DME）との混合溶媒に、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 などのリチウム塩を電解質として溶解したものなどを適宜用いることができる。また、セパレーターとしては、多孔質のポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン製の膜や不織布を用いることができる。さらに、非水電解液をセパレーターに含浸させたものの代わりに、固体電解質を用いることもできる。

【0032】

【実施例】

以下に、本発明について実施例及び比較例を挙げて、更に詳細に説明するが、本発明は、
これらの実施例に特に限定されるものではない。 10

尚、以下の実施例などで測定したタップ密度は、20mlのメスシリンダーにリチウム複
合酸化物を充填し、200回タッピング後のリチウム複合酸化物の体積を測定する方法に
より、比表面積は、窒素吸着（BET）法により、また、粒度分布D50は、レーザー法
により測定し、累積50%に相当する値を求めることにより、算出した値である。

【0033】

【実施例1】（正極活物質の合成とその物性）

コバルトの一部をマグネシウムに置換した正極活物質を合成するために、市販の炭酸リチ
ウム、および前記晶析（共沈）法により製造した球状マグネシウム共沈炭酸コバルトを用
意した。球状マグネシウム共沈炭酸コバルトは、炭酸ガスが十分飽和した水溶液中に、硫
酸コバルト7水和物および硫酸マグネシウム5水和物を、コバルトとマグネシウムのモル
比で所望の値になるよう混合し、水溶液として50g/Lの濃度になるよう調整後、アン
モニウム水5%溶液と同時に流量比が3：2になるように滴下、反応温度50℃で攪拌す
ることによって析出、成長させ、48時間後に濾過、水洗し、その後さらに濾過を行い、80℃
大気乾燥する方法で製造した。この方法でコバルトとマグネシウムのモル比が▲1▼0.
95：0.05、▲2▼0.98：0.02、▲3▼0.99：0.01となるように調
整された球状マグネシウム共沈炭酸コバルトを得、この炭酸化物と炭酸リチウムを、リチ
ウムと（コバルト+マグネシウム）のモル比 $\text{Li}/(\text{Co}+\text{Mg})$ が1.00となるよう
に秤量し、球状の二次粒子の形状が維持される程度の強度で十分に混合した。この混合粉
末を、酸素気流中で350℃で2時間仮焼した後、950℃で10時間焼成し、室温まで
炉冷した。また、コバルトの一部をマグネシウムの代わりにカルシウムに置換した共沈炭
酸コバルトを用い、コバルトとカルシウムのモル比が▲4▼0.95：0.05となるよ
うにした以外は、上記と同様の方法でリチウム複合酸化物を製造した。 20

得られた焼成物について、タップ密度（単位：g/ml）および比表面積（単位： m^2/g ）
を測定したところ、全て以下の関係式（1）の範囲に収まるものとなった。また、後
述の比較例1のように二次粒子形状を維持せず、粉碎により得られたタップ密度の低いリ
チウムコバルト複合酸化物を用いると、関係式（1）を満たすことができなかった。この
関係を表1に示す。

関係式（1）： $0.8 \leq [(\text{タップ密度}) \times 10 \div \{(\text{比表面積}) + 20\}] \leq 1.5$

【0034】

【表1】

	組成 (モル比)	タップ密度 (g/ml)	比表面積 (m ² /g)	関係式 (1) による値
実施例 1	①LiCo _{0.95} Mg _{0.05} O ₂	2.32	0.67	1.122
	②LiCo _{0.98} Mg _{0.02} O ₂	2.24	0.48	1.094
	③LiCo _{0.99} Mg _{0.01} O ₂	2.23	0.59	1.083
	④LiCo _{0.95} Ca _{0.05} O ₂	2.10	0.92	1.004
比較例 1	LiCo _{0.95} Mg _{0.05} O ₂	1.60	0.94	0.764

10

【0035】

【実施例 2】 (正極活物質の合成とその物性)

コバルトの一部をマグネシウムあるいはカルシウムに置換した正極活物質を、実施例 1 と同様に合成した焼成物について、タップ密度 (単位: g/ml) および粒度分布 D50 (単位: μm) を測定したところ、全て以下の関係式 (2) の範囲に収まるものとなった。また、後述の比較例 1 のように二次粒子形状を維持せず、粉碎により得られたタップ密度の低いリチウムコバルト複合酸化物を用いると、関係式 (2) を満たすことが出来なかった。この関係を表 2 に示す。

関係式 (2): $1 \leq \{ (\text{タップ密度}) \times 10 \div (\text{粒度分布 D50}) \} \leq 3$

20

【0036】

【表 2】

	組成 (モル比)	タップ密度 (g/ml)	粒度分布 D50 (μm)	関係式 (2) による値
実施例 2	①LiCo _{0.95} Mg _{0.05} O ₂	2.32	11.35	2.044
	②LiCo _{0.98} Mg _{0.02} O ₂	2.24	13.80	1.623
	③LiCo _{0.99} Mg _{0.01} O ₂	2.23	15.59	1.430
	④LiCo _{0.95} Ca _{0.05} O ₂	2.10	8.76	2.397
比較例 1	LiCo _{0.95} Mg _{0.05} O ₂	1.60	5.01	3.194

30

【0037】

【実施例 3】 (電池の作製とその性能評価)

実施例 1 で製造した正極活物質を用いて以下のように電池を作製し、充放電容量を測定した。活物質粉末 70 重量%に、導電材であるアセチレンブラック 20 重量%および結着剤である PVDf (ポリ沸化ビニリデン) 10 重量%を混合し、NMP (n-メチルピロリドン) を加えペースト化した。これを 20 μm 厚のアルミニウム箔に乾燥後の活物質重量が 0.05 g/cm² になるように塗布し、120℃で真空乾燥を行い、1 cm φ の円板状に打ち抜いて正極とした。負極としてリチウム金属を、また電解液には 1 M の LiPF₆ を支持塩とするエチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) の体積比 3:7 の混合溶液を用いた。ポリエチレンからなるセパレーターに電解液を染み込ませ、露点が -80℃に管理された Ar 雰囲気グローブボックス中で、2032 型のコイン電池を作製した。作製した電池は、24 時間程度放置し、OCV が安定した後、カットオフ電圧を充電時 4.2 V、放電時 3.0 V で充放電を行ったところ、二次粒子形状である球状を維持し、関係式 (1)、(2) を満たした試料 ▲1▼~▲4▼のものは、後述の粉碎混合され、かつ関係式 (1)、(2) を満たさない比較例 1 と比べて、初期放電容量が高い値を示した。初期放電容量値を表 3 に示す。

40

【0038】

50

【表 3】

	組成(モル比)	初期放電容量(a.u.)※
実施例3	① $\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	102
	② $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	106
	③ $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	106
	④ $\text{LiCo}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$	103
比較例1	$\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	100

※初期放電容量は、比較例1を100とした相対値。

10

【0039】

【比較例1】（正極活物質の合成とその物性）

コバルトの一部をマグネシウムで置換した正極活物質を合成するために、コバルトとマグネシウムのモル比が0.95：0.05となるように調整された水酸化コバルトと炭酸リチウムを、リチウムと（コバルト＋マグネシウム）のモル比 $\text{Li}/(\text{Co}+\text{Mg})$ が1.00となるように秤量し、粉碎混合した以外は、実施例1と同様に正極活物質を合成した。この正極活物質は、二次粒子形状を維持せず、粉碎により得られたタップ密度の低いリチウムコバルト複合酸化物であり、関係式(1)、(2)から得られた結果および初期放電容量を表1～3に示す。

20

【0040】

上記の実施例1～3と比較例1の結果から明らかなように、実施例で得られたリチウム複合酸化物からなる非水系電解質二次電池用正極活物質は、粉碎することなしに二次粒子形状を維持しつつ、MgやCaなどのアルカリ土類金属を固溶（共沈）させることにより、電極を形成する際の成形性や充填密度を向上させ、さらにタップ密度と比表面積およびタップ密度と平均粒子径の両関係式を満たすことにより、高い電池容量（初期放電容量）を持たせることができる。

一方、二次粒子形状を維持せず、粉碎により得られたタップ密度の低いリチウムコバルト複合酸化物を用いている比較例1では、関係式(1)、(2)を満たさずに、実施例と比べて、初期放電容量が低い。

30

【0041】

【発明の効果】

本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、非水系電解質二次電池の正極活物質として用いることにより、正極としての成形性、充填密度の向上を図ることが可能であり、さらにタップ密度と比表面積及びタップ密度と平均粒子径の両関係式を満たすことにより、電池容量の非常に高い二次電池を提供することができるという効果が得られる。

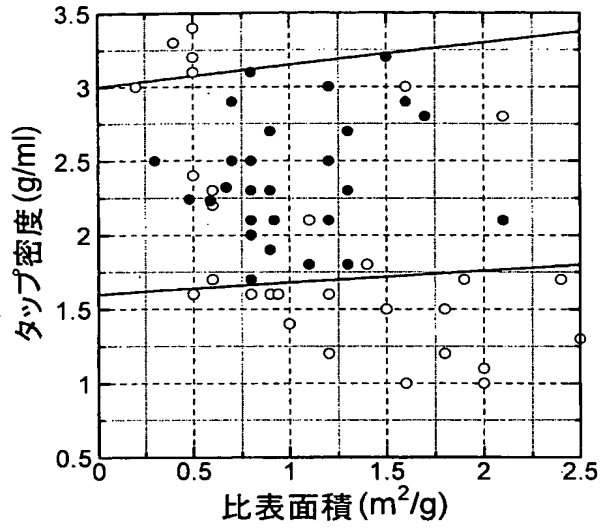
【図面の簡単な説明】

【図1】リチウム複合酸化物のタップ密度と比表面積、及び関係式(1)を示す図である。

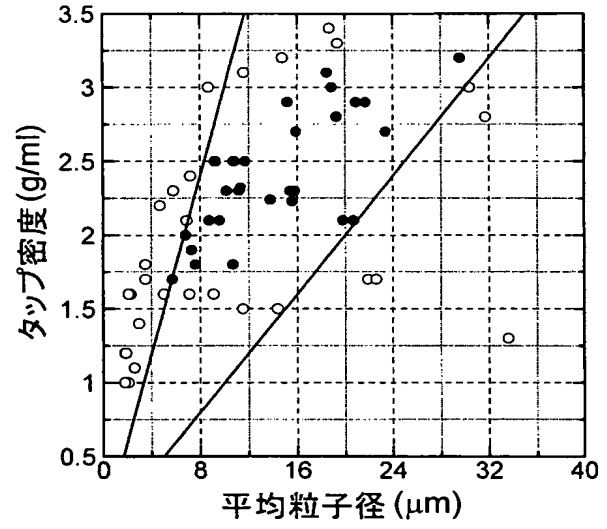
40

【図2】リチウム複合酸化物のタップ密度と平均粒子径、及び関係式(2)を示す図である。

【図 1】



【図 2】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-119172

(43)Date of publication of application : 15.04.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-280226

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO
LTD

(22)Date of filing : 26.09.2002

(72)Inventor : MATSUMOTO SATORU

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE RECHARGEABLE BATTERY, ITS MANUFACTURING METHOD, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE RECHARGEABLE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material or the like for a nonaqueous electrolytic rechargeable battery of which high capacity of the battery can be realized while maintaining a secondary particle shape of raw material and without damaging moldability and poured density in forming an electrode in the positive electrode active material of a lithium transition metal complex oxide substituted by alkaline earth metal.

SOLUTION: This is the positive electrode active material for the nonaqueous electrolyte rechargeable battery composed of a lithium complex oxide expressed by a chemical formula : $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{L}_y\text{O}_2$ (in the formula, M is one kind or more of metal element of Co or Ni, L is an alkaline earth metal element, and as for x and y, $-1.0 < x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.12$), and the positive electrode active material for the nonaqueous electrolyte rechargeable battery is provided wherein the lithium complex oxide has a secondary particle shape of spherical or ellipse spherical, satisfies both equations of a tap density and a specific surface area as well as the tap density and the average particle size, and the alkaline earth metal is not segregated or independently separated as an alkaline earth metal oxide, but substantially solid solution-dissolved.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

A chemical formula: $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{L}_y\text{O}_2$ (among a formula) M is any one or more sorts of metallic elements of Co or nickel, and L is an alkali earth metal element -- $y-1.0 < x \leq 0.2$ and $0 < y \leq 0.12$ -- it is -- it is the positive active material for nonaqueous electrolyte secondary cells which consists of a lithium multiple oxide expressed

(a) The above-mentioned lithium multiple oxide is spherical, or it has ellipse ball-like aggregated particle shape,

(b) Fill an expression of relations of tap density (a unit: g/ml) and specific surface area (a unit: m^2/g) which are shown with a following formula (1),

Formula (1): $0.8 \leq [(\text{tap density}) \times 10 / \{(\text{specific surface area}) + 20\}] \leq 1.5$

(c) filling an expression of relations of tap density (a unit: g/ml) and the particle size distribution D50 (a unit: micrometer) which are shown with a following formula (2) -- and

Formula (2): $1 \leq \{(\text{tap density}) \times 10 / (\text{particle size distribution D50})\} \leq 3$

(d) Positive active material for nonaqueous electrolyte secondary cells, wherein alkaline-earth metals contained in it are dissolving substantially as an alkali earth metal oxide, without [a segregation or] carrying out independent separation.

[Claim 2]

A manufacturing method of the positive active material for nonaqueous electrolyte secondary cells according to claim 1 including a process of the following (I) - (III).

(I) mean particle diameter -- 5-20 micrometers -- that shape of an aggregated particle is spherical, or an ellipse -- to spherical cobalt or a nickel compound. A process which makes alkaline-earth metals coprecipitate beforehand so that a mole ratio of cobalt or nickel, and alkaline-earth metals may serve as 1-y:y (however, y fulfills conditions which become $0 < y \leq 0.12$)

(II) A process of mixing an obtained coprecipitate and a lithium compound with a mean particle diameter of 5 micrometers or less so that mole-ratio $\text{Li}/(\text{M}+\text{L})$ of lithium, and (cobalt or nickel + alkaline-earth metals) may become more than 0.98

(III) A process of heat-treating an obtained mixture at temperature of 800-1100 **

[Claim 3]

A manufacturing method of the positive active material for nonaqueous electrolyte secondary cells according to claim 2, wherein a coprecipitate obtained at a process of said (I) is a carbonation thing.

[Claim 4]

A nonaqueous electrolyte secondary cell which uses an anode containing the positive active material for nonaqueous electrolyte secondary cells according to claim 1.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the positive active material for nonaqueous electrolyte secondary cells, its manufacturing method, and a nonaqueous electrolyte secondary cell.

By making alkaline-earth metals dissolve, maintaining aggregated particle shape in more detail without grinding, By raising the moldability and pack density at the time of forming an electrode, and filling the expression of relations of tap density, specific surface area and tap density, and mean particle diameter further, It is related with the positive active material for nonaqueous electrolyte secondary cells it becomes possible to give high cell capacity, its manufacturing method, and a nonaqueous electrolyte secondary cell.

[0002]

[Description of the Prior Art]

In recent years, the demand of the small and lightweight rechargeable battery which has a high energy density is increasing with the spread of portable devices, such as a cellular phone, and a notebook sized personal computer. As such a rechargeable battery, there is a nonaqueous electrolyte type rechargeable lithium-ion battery, and the research and development are done briskly and have been put in practical use. The anode in which this rechargeable lithium-ion battery uses a lithium multiple oxide as an active material, A negative electrode like lithium, a lithium alloy, a metallic oxide, or carbon which uses as an active material occlusion and material which can be emitted for lithium, and the separator or solid electrolyte containing nonaqueous electrolyte is used as the main components.

[0003]

A lithium cobalt multiple oxide (LiCoO_2), lithium nickel complex oxide (LiNiO_2), a lithium manganese multiple oxide (LiMn_2O_4), etc. are one of those which are examined as positive active material among these components. Especially in the cell which used the lithium cobalt multiple oxide for the anode, many development for acquiring the outstanding initial capacity characteristic and cycle characteristic was performed until now, various results were already acquired, and it has resulted in utilization.

[0004]

In the above-mentioned rechargeable lithium-ion battery, high capacity and a thermal stability high thing are called for with the progress of a miniaturization and weight saving of a portable device, multi-functionalization, etc. currently used more than former. Especially about capacity, what has the large service capacity per unit volume is called for from a viewpoint of the miniaturization stated to the beginning. In a lithium cobalt multiple oxide and lithium nickel complex oxide. When a rechargeable lithium-ion battery is produced using the material purely compounded only with cobalt or nickel as positive active material, and it is used under hot environments or is saved, the fault of being easy to spoil battery capacity remains

without yet being solved.

[0005]

In order to solve such a fault, the method of transposing some of cobalt or nickel to metallic elements, such as alkaline-earth metals and aluminum, is proposed (for example, refer to the patent documents 1, the patent documents 2, and patent documents 3.). Thereby, the stability of a crystal structure improves and it is known that a cycle characteristic and elevated-temperature holding property will be improved.

When adding these metallic elements generally, in order to raise reactivity and to advance a reaction to homogeneity more, after often grinding the metallic element compound of a raw material, cobalt or a nickel compound, and a lithium compound and mixing, it is necessary to compound.

However, on the process, since particles become very fine, the multiple oxide obtained by such a method has a bad moldability at the time of forming an anode, and also cannot raise pack density as an electrode, but has the problem of becoming what has the low capacity as a cell per unit volume.

[0006]

The metallic element compound added as a method for improving reactivity and advancing a reaction to homogeneity more, Cobalt or the compound of nickel, and a lithium compound are melted in a solvent, and it mixes, and sprays and dries by spray dry etc., and the method of advancing a reaction simultaneously, etc. are proposed (for example, refer to patent documents 4.).

However, since the inside of an aggregated particle of the thing with the gestalt of the aggregated particle which the fine primary particle condensed served as hollow, the thing of sufficient density and intensity was not obtained but the multiple oxide obtained by this method had the problem that pack density as an electrode could not be raised as a result.

By coprecipitating the alloying element M (at least one sort as which M is chosen from Mg, aluminum, Cu, and Zn), The method of mixing the obtained alloying element coprecipitation cobalt oxide with a lithium compound, carrying out heating composition, and obtaining a lithium compound cobalt oxide is proposed (for example, refer to patent documents 5.).

However, the shape of the grain shape of the multiple oxide obtained by such a method is an infinite form.

It had the problem that it was difficult to keep good the moldability at the time of forming an electrode, and pack density.

Although thermal stability has improved in the positive active material which added alkaline-earth metals to the multiple oxide of at least one kind of element and lithium which are chosen from above-mentioned cobalt or nickel, It had the problem that it was difficult to raise the moldability at the time of forming an electrode and pack density, and to make high capacity provide as a cell.

[0007]

[Patent documents 1]

JP,8-138670,A (claim etc.)

[Patent documents 2]

JP,9-293505,A (claim etc.)

[Patent documents 3]

JP,11-135119,A (claim etc.)

[Patent documents 4]

JP,10-74517,A (the 3rd page, a paragraph [0012], etc.)

[Patent documents 5]

JP,2002-198051,A (claim etc.)

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

Therefore, this invention is made paying attention to the above problems, and the purpose of this invention, In the positive active material of the lithium transition metal multiple oxide replaced with alkaline-earth metals, It is in providing positive active material for nonaqueous electrolyte secondary cells which can attain high capacity-ization of a cell, and a manufacturing method for the same, without spoiling the moldability at the time of forming an electrode, and pack density, with the aggregated particle shape of a raw material maintained.

[0009]

[Means for Solving the Problem]

Then, in order that this invention persons may conquer a problem of said conventional technology, as a result of inquiring wholeheartedly, some of cobalt or nickel faces [applying to positive active material] a lithium multiple oxide replaced with alkaline-earth metals, It has the specific powder characteristic which a fine primary particle condensed and was got blocked comparatively densely and which was spherical or constituted an ellipse ball-like aggregated particle, And by using a lithium multiple oxide obtained by mixing and heat-treating a lithium compound in a compound raw material which made alkaline-earth metals dissolve to cobalt or nickel, By furthermore filling both expressions of relations of tap density, specific surface area and tap density, and mean particle diameter, without a problem mentioned above arising, it excelled in a moldability and restoration nature and found out that a nonaqueous electrolyte secondary cell which has high capacity was obtained. This invention results in completion based on such technical knowledge.

[0010]

That is, according to the invention of the 1st of this invention, it is chemical formula: $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{L}_y\text{O}_2$ (among a formula). M is any one or more sorts of metallic elements of Co or nickel, and L is an alkali earth metal element — $y-1.0 < x \leq 0.2$ and $0 < y \leq 0.12$ — it is — it is the positive active material for nonaqueous electrolyte secondary cells which consists of a lithium multiple oxide expressed

(a) The above-mentioned lithium multiple oxide is spherical, or it has ellipse ball-like aggregated particle shape,

(b) Fill an expression of relations of tap density (unit: g/ml) and specific surface area (unit: m^2/g) which are shown with a following formula (1),

Formula (1): $0.8 \leq [(\text{tap density}) \times 10 / \{(\text{specific surface area}) + 20\}] \leq 1.5$

(c) filling an expression of relations of tap density (unit: g/ml) and the particle size distribution D50 (unit: micrometer) which are shown with a following formula (2) — and

Formula (2): $1 \leq [(\text{tap density}) \times 10 / (\text{particle size distribution D50})] \leq 3$

(d) Positive active material for nonaqueous electrolyte secondary cells, wherein alkaline-earth metals contained in it are dissolving substantially as an alkali earth metal oxide, without [a segregation or] carrying out independent separation is provided.

[0011]

On the other hand, according to the invention of the 2nd of this invention, a manufacturing method of positive active material for nonaqueous electrolyte secondary cells concerning the 1st invention including a process of the following (I) – (III) is provided.

(I) mean particle diameter — 5–20 micrometers — that shape of an aggregated particle is spherical, or an ellipse — to spherical cobalt or a nickel compound. A process which makes alkaline-earth metals coprecipitate beforehand so that a mole ratio of cobalt or nickel, and alkaline-earth metals may serve as 1–y:y (however, y fulfills conditions which become $0 < y \leq 0.12$)

(II) A process of mixing an obtained coprecipitate and a lithium compound with a mean particle diameter of 5 micrometers or less so that mole-ratio $\text{Li}/(\text{M}+\text{L})$ of lithium, and (cobalt or nickel + alkaline-earth metals) may become more than 0.98

(III) A process of heat-treating an obtained mixture at temperature of 800–1100 **

According to the invention of the 3rd of this invention, in the 2nd invention, a manufacturing

method of positive active material for nonaqueous electrolyte secondary cells, wherein a coprecipitate obtained at a process of said (I) is a carbonation thing is provided.

According to the invention of the 4th of this invention, a nonaqueous electrolyte secondary cell which uses an anode containing positive active material for nonaqueous electrolyte secondary cells of the 1st invention, and is characterized by things is provided.

[0012]

This invention is chemical formula: $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{L}_y\text{O}_2$ (among a formula), as described above. M is any one or more sorts of metallic elements of Co or nickel, and L is an alkali earth metal element, $y-1.0 < x \leq 0.2$ and $0 < y \leq 0.12$ — it is — it being the positive active material for nonaqueous electrolyte secondary cells which consists of a lithium multiple oxide expressed, and the above-mentioned lithium multiple oxide, Spherical or alkaline-earth metals which have ellipse ball-like aggregated particle shape, fill both expressions of relations of tap density, specific surface area and tap density, and mean particle diameter, and are further contained in it, Although involved in positive active material for nonaqueous electrolyte secondary cells currently dissolving substantially as an alkali earth metal oxide, without [a segregation or] carrying out independent separation, the following are included as the desirable mode.

[0013]

- (1) A manufacturing method of positive active material for nonaqueous electrolyte secondary cells characterized by heat treatment temperature being 900–1000 °C in the 2nd invention.
- (2) A nonaqueous electrolyte secondary cell, wherein an anode contains a conducting material (or electric conduction auxiliary agent) and a binder further in the 3rd invention.

[0014]

[Embodiment of the Invention]

Hereafter, this invention is explained in detail for every item.

The positive active material for nonaqueous electrolyte secondary cells of this invention, Chemical formula: $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{L}_y\text{O}_2$ (among a formula) M is any one or more sorts of metallic elements of Co or nickel, and L is an alkali earth metal element, $y-1.0 < x \leq 0.2$ and $0 < y \leq 0.12$ — it is — it consisting of a lithium multiple oxide expressed, and this lithium multiple oxide, Spherical or the alkaline-earth metals which have ellipse ball-like aggregated particle shape, fill both the expressions of relations of tap density, specific surface area and tap density, and mean particle diameter, and are further contained in it, It is dissolving substantially as an alkali earth metal oxide, without [a segregation or] carrying out independent separation.

[0015]

1. Positive active material for nonaqueous electrolyte secondary cells which consists of lithium multiple oxide

The positive active material for nonaqueous electrolyte secondary cells of this invention is positive active material which consists of a lithium cobalt multiple oxide which replaced some of cobalt or nickel with alkaline-earth metals for the improvement in cell capacity, or lithium nickel complex oxide in a rechargeable battery.

[0016]

When using a lithium multiple oxide as positive active material of a rechargeable battery, and lithium usually carries out desorption insertion as ion from a crystal structure, charge and discharge are performed.

It is said that, as for pure lithium cobalt or lithium nickel complex oxide which is not replaced by a metallic element etc., there is generally a problem in thermal stability, especially the exothermic starting temperature as a cell at the time of overcharge. A crystal structure becomes unstable, a crystal structure collapses due to adding thermal energy here, and this is considered to generate heat and ignite rapidly ignited by generation of heat by oxygen discharge taking place, when the lithium ion desorption amount from an active material crystal structure increases. In order to prevent this structure destruction, there is a method of replacing some of cobalt or nickel by other elements.

However, in order for other elements to replace some of cobalt or nickel generally, it is

necessary to mix well, grinding cobalt or a nickel raw material compound, and a substitution metallic raw material compound with a lithium raw material compound in the case of composition. Since the reaction advances [this] when a reaction begins by the contacting parts between solid phase and a resultant generates to these interfaces in the solid phase reaction which uses a powder solid as reacting matter, if the powder particle is detailed, the contacting parts of a certain forge fire are because it increases and a uniform presentation is acquired.

As for the element substitution type lithium multiple oxide compounded by the method of carrying out grinding mixing finely, thermal stability is improved with a certain kind of substituted element so that it may become the most uniform possible presentation from such a reason. [0017]

However, since many fine particles exist if this is seen from a viewpoint as a positive electrode material in a rechargeable battery, The moldability at the time of the tap density which carries out direct influence to the restoration nature as an electrode becoming low, therefore forming an electrode is bad, and also the carbon added as a conducting material or an electric conduction auxiliary agent, the binder for raising a moldability, and also quantity of an electrolysis solution must be increased. The quantity of the active material contained in the unit volume of the anode fabricated as the result decreases, and there is a problem that the capacity of a cell will fall eventually.

[0018]

Although there is also a method of, melting in a solvent both the raw material of cobalt or nickel and the raw material containing other metallic elements on the other hand, mixing, evaporating a solvent after that, and realizing mixing of an atom level, For example, in a method like spray dry, it becomes a hollow inside [of an aggregated particle] spherical particle, and what has the enough intensity and tap density does not become.

[0019]

On the other hand, the manufacturing method of the lithium multiple oxide concerning this invention, It also has the feature which can perform control of the particle diameter of the powder which is the most ideal method from a viewpoint of lithium salt, the method of compounding, and the homogeneity of a presentation, and is obtained in the granular material which made the raw material which contains the raw material and other metallic elements of cobalt or nickel like a coprecipitation method coprecipitate in an atom level.

[0020]

Generally, in order for a granular material to have the biggest possible tap density (pack density), the particles of a granular material are geometrically spherical and it is important to have particle size distribution with a certain amount of width, but. Considering the powder as actual positive active material, the shape of the particles of a raw material is close to a ball, its particle size distribution is as much as possible sharp, the diameter of a centriole is several micrometers – about tens of micrometers, and when the moldability at the time of forming an electrode is taken into consideration, the fewest possible ones of fines with a particle diameter of 1 micrometer or less are preferred. Cobalt or the nickel compound with such a desirable powder disposition can actually be adjusted, and can be obtained.

[0021]

The lithium multiple oxide concerning this invention uses cobalt or a nickel compound with the above powder dispositions as a raw material, By compounding using the raw material compound which made other metallic elements dissolve (coprecipitation) to cobalt or a nickel compound so that the desirable powder characteristic may be maintained, It can have the same desirable powder characteristic as cobalt or a nickel raw material, and the above problems can be avoided.

[0022]

Namely, the positive active material for nonaqueous electrolyte secondary cells of this invention, Chemical formula : $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{L}_y\text{O}_2$. however, M -- any one or more sorts of metallic

elements of Co and nickel, and L — an alkali earth metal element. $y-1.0 < x \leq 0.2$ and $0 < y \leq 0.12$ — conditions — filling — it is expressed. It consists of a multiple oxide of at least one kind of element and lithium which are chosen from cobalt or nickel, that the shape of the aggregated particle of a multiple oxide is spherical, or an ellipse — such positive active material for nonaqueous electrolyte secondary cells can avoid the above problems by being characterized by a spherical thing.

In the above-mentioned chemical formula, about the range which x can take, if x sets to -1.0 ($x=-1.0$), Li is set to zero, it is no longer a lithium conjugated compound, and on the other hand, when $x > 0.2$, superfluous Li serves as Li_2CO_3 , and will deposit, substances other than a lithium multiple oxide will exist, and positive active material will be reduced. About y, if $y > 0.12$, the solid-solution limit community of an alkali earth metal element is exceeded, and it deposits as an alkali earth metal oxide, or independent separation is carried out, and it comes to exist.

[0023]

The lithium multiple oxide which maintains such a powder characteristic, In the relation between tap density (unit: g/ml) and specific surface area (unit: m^2/g), The expression of relations (1) which becomes $0.8 \leq \{(\text{tap density}) \times 10 / [(\text{specific surface area}) + 20]\} \leq 1.5$ is satisfied, And in tap density (unit: g/ml) and the relation of the particle size distribution D50 (mean particle diameter) (unit: micrometer), when satisfying the expression of relations (2) which becomes $1 \leq \{(\text{tap density}) \times 10 / (\text{particle size distribution D50})\} \leq 3$, the value whose initial service capacity is very high is shown.

[0024]

When these expressions of relations are explained further, it is drawing 1 which showed the tap density (unit: g/ml) of a lithium multiple oxide, and the relation of specific surface area (unit: m^2/g), What was inserted into two straight lines of drawing 1 satisfies an expression of relations (1), it is drawing 2 which showed the tap density (unit: g/ml) of a lithium multiple oxide, and the relation of mean particle diameter (unit: micrometer), and what was inserted into two straight lines of drawing 2 satisfies an expression of relations (2). In drawing 1 and drawing 2, a black-lacquered portion (lithium multiple oxide) satisfies both expressions of relations, and the value whose initial service capacity is very high is shown.

[0025]

When manufacturing a lithium multiple oxide with such a powder characteristic, their thermal stability improves so that there are many alkaline-earth metals, but if a grinding mixing process by which the powder characteristic of cobalt or a nickel compound is spoiled is not used, generally it is difficult to make alkaline-earth metals dissolve uniformly.

[0026]

however, that the shape of an aggregated particle is spherical, or an ellipse, without passing through a grinding mixing process by which the powder characteristic of spherical cobalt or a nickel compound is spoiled, In order to make alkaline-earth metals dissolve, as described above, alkaline-earth metals to cobalt or a nickel compound it not only makes it only dissolve (coprecipitation), but, In the analysis according [the lithium multiple oxide which it is dramatically important for to carry out mole-ratio $\text{Li}/(\text{M}+\text{L})$ of lithium, and (cobalt or nickel + alkaline-earth metals) more than 0.98, and requires it for this invention as a result] to an X diffraction, 2θ = the peak of an alkali earth metal oxide does not appear in the range of 42–44 degrees, but the segregation of an alkali earth metal oxide or independent separation can be prevented substantially.

Since the homogeneity of a lithium multiple oxide presentation is spoiled and a problem arises in thermal stability or a moldability when an alkali earth metal oxide causes or carries out independent separation of the segregation, it becomes important not to cause the segregation of an alkali earth metal oxide.

[0027]

In this invention, lithium carbonate, lithium hydroxide, lithium hydroxide monohydrate, a lithium

nitrate, lithium peroxide, etc. can be used as a lithium compound of a raw material. in order to make alkaline-earth metals dissolve as cobalt of a raw material, or a compound of nickel (coprecipitation) — that the shape of aggregated particles, such as an oxide, hydroxide, and a carbonation thing, is spherical, or an ellipse — if it has a powder characteristic which is spherical, it can use without restriction especially. that face using cobalt or the nickel raw material compound which made alkaline-earth metals dissolve, particle size distribution is as sharp as several micrometers — about ten micrometers, and the shape of an aggregated particle is spherical, or an ellipse especially, since the more nearly spherical one becomes advantageous to a battery characteristic, Hydroxide or a carbonation thing is more preferred, and the carbonation thing is able to arrange a particle size with homogeneity more further, and it is especially desirable.

[0028]

2. Manufacturing method of lithium multiple oxide

The manufacturing method of the lithium multiple oxide concerning this invention, As described above, it is the method of compounding the granular material which made the raw material containing the raw material and other metallic elements of cobalt or nickel coprecipitate in an atom level with lithium salt, From a viewpoint of the homogeneity of a presentation, it is the most ideal method, and also has the feature which can perform control of the particle diameter of the powder obtained, and the process of the following (I) — (III) is included.

(I) mean particle diameter — 5–20 micrometers — that the shape of an aggregated particle is spherical, or an ellipse — to spherical cobalt or nickel compound. The process which makes alkaline-earth metals coprecipitate beforehand so that the mole ratio of cobalt or nickel, and alkaline-earth metals may serve as 1–y:y (however, y fulfills the conditions which become $0 < y \leq 0.12$)

(II) The process of mixing the obtained coprecipitate and a lithium compound with a mean particle diameter of 5 micrometers or less so that mole-ratio $\text{Li}/(\text{M}+\text{L})$ of lithium, and (cobalt or nickel + alkaline-earth metals) may become more than 0.98

(III) The process of heat-treating the obtained mixture at the temperature of 800–1100 **

[0029]

the process of above (I) — that the shape of an aggregated particle is spherical at the mean particle diameter of 5–20 micrometers, or an ellipse — in 1–y:y, the mole ratio of spherical cobalt or nickel compound, and alkaline-earth metals. It is a process which makes alkaline-earth metals dissolve beforehand (coprecipitation) so that y may become (however, fulfills the conditions which become $0 < y \leq 0.12$). If specific surface area becomes large too much in less than 5 micrometers in mean particle diameter, generation of heat may take place violently, a problem occurs in respect of the safety after a battery assembly and mean particle diameter exceeds 20 micrometers on the other hand, When applying a paste on a sheet, unevenness occurs, and it is not desirable as an anode board except that the cycle characteristic and load characteristic of a cell worsen.

When producing sulfate of cobalt and magnesium or a nitrate, and the solution mixed so that the presentation of regulation of a chloride might be suited as a coprecipitation method and obtaining precipitate of hydroxide, Caustic alkali of sodium and an aqueous ammonia solution are dropped into this solution maintained at the temperature between 20–80 **, and precipitate is obtained. PH is controlled by a caustic-alkali-of-sodium drip, and particle diameter is controlled. When obtaining precipitate of a carbonation thing, carbon dioxide is dropped at an aqueous ammonia solution into this solution that was saturated enough and maintained at the temperature between 20–80 **, and precipitate is obtained. By no case, at less than 20 **, a reaction is bad, cooling cost will also start, on the other hand, if it exceeds 80 **, volatilization of ammonia will be intense and the concentration in a reaction vessel will be stabilized summer. In the case where precipitate of a carbonation thing is obtained, the cobalt carbonate generated during the reaction may oxidize and output may change. In order to be stabilized and to maintain a reaction, 40–60 ** of a temperature requirement is more preferred.

The coprecipitate in which the process of the above-mentioned (II) was acquired at the process of (I), i.e., the cobalt which made alkaline-earth metals dissolve beforehand (coprecipitation), and a nickel compound, It is the process of mixing a lithium compound with a mean particle diameter of 5 micrometers or less so that mole-ratio $\text{Li}/(\text{M}+\text{L})$ of lithium, and (cobalt or nickel + alkaline-earth metals) may become more than 0.98. The segregation of an alkali earth metal oxide or independent separation may be caused as this mole ratio is less than 0.98. Although air current mixing and high velocity revolution agitation mixing are used in dry type and mixing granulation is used by a wet type as how to twist breaking down a skeleton as a mixed method, the mixing requirements of the grade where load is not greatly applied to particles are desirable also in this case.

The process of the above-mentioned (III) is a process of heat-treating the mixture obtained at the process of (II) at the temperature of 800–1100 **, and in order to give high crystallinity and a battery characteristic, it is more preferred. [of the heat treatment temperature of 900–1000 **]

[0030]

3. Nonaqueous electrolyte secondary cell

The anode containing the positive active material for nonaqueous electrolyte secondary cells which consists of a lithium multiple oxide explained above is used for the nonaqueous electrolyte secondary cell concerning this invention. Usually, the rechargeable lithium-ion battery which is a nonaqueous electrolyte secondary cell is using as the main components the anode which uses a lithium multiple oxide as an active material, the negative electrode which uses as an active material occlusion and material which can be emitted for lithium, and the separator or solid electrolyte containing nonaqueous electrolyte.

[0031]

as an anode of a nonaqueous electrolyte secondary cell, including the binder (binder) for raising a conducting material (or electric conduction auxiliary agent) and a moldability further, these are supported and conductivity is usually given in addition to the active material which consists of a lithium multiple oxide — it is monotonous and is constituted. As the conducting material (or electric conduction auxiliary agent), carbon materials, such as carbon and acetylene black, are mentioned, and PVDF (poly **-ized vinylidene) etc. are mentioned as a binder, for example. As an active material of a negative electrode, a lithium metal, a lithium alloy, a metallic oxide, carbon (carbon material), etc. are specifically mentioned.

As nonaqueous electrolyte, propylene carbonate (PC) and ethylene carbonate (EC), What dissolved lithium salt, such as LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , and LiAsF_6 , in the mixed solvent with diethoxyethane (DEE) or dimethoxyethane (DME) as an electrolyte can be used suitably. As a separator, the films and nonwoven fabrics made from polyolefine, such as porous polypropylene and polyethylene, can be used. A solid electrolyte can also be used instead of what impregnated the separator with nonaqueous electrolyte.

[0032]

[Example]

Although an example and a comparative example are given to below about this invention and also being explained to it in detail, this invention in particular is not limited to these examples. The tap density measured in the following examples etc., By the method of filling up a 20-ml measuring cylinder with a lithium multiple oxide, and measuring the volume of the lithium multiple oxide after 200 times tapping, specific surface area, a nitrogen absorption (BET) method — the particle size distribution D50 is the computed value by measuring by the laser method and calculating the value equivalent to 50% of accumulation.

[0033]

[Example 1] (composition and physical properties of positive active material)

In order to compound the positive active material which replaced some cobalt by magnesium, the spherical magnesium coprecipitation cobalt carbonate manufactured by commercial lithium carbonate and said crystallization (coprecipitation) method was prepared. Carbon dioxide

spherical magnesium coprecipitation cobalt carbonate in the solution saturated enough, Cobalt sulfate 7 hydrate and magnesium sulfate 5 hydrate are mixed so that it may become a desired value by the mole ratio of cobalt and magnesium, It was made to deposit and grow up by agitating with dropping and the reaction temperature of 50 ** after adjustment so that flow rate may be set to 3:2 simultaneously with a 5% of ammonium water solution so that it may become the concentration of 50 g/L as solution, filtered and rinsed 48 hours afterward, and manufactured by the method of filtering further after that and carrying out an 80 ** air dry. The mole ratio of cobalt and magnesium is 1 with this method. 0.95:0.05, 2 0.98:0.02, 3 The spherical magnesium coprecipitation cobalt carbonate adjusted so that it might be set to 0.99:0.01 is obtained, Weighing of this carbonation thing and lithium carbonate was carried out so that mole-ratio Li/(Co+Mg) of lithium and (cobalt + magnesium) might be set to 1.00, and they were fully mixed by the intensity which is a grade by which the shape of a spherical aggregated particle is maintained. After carrying out temporary quenching of this powder mixture at 350 ** in an oxygen current for 2 hours, at 950 **, it was calcinated for 10 hours and furnace cooling was carried out to the room temperature. The coprecipitation cobalt carbonate which replaced some cobalt by calcium instead of magnesium is used, and the mole ratio of cobalt and calcium is 4. The lithium multiple oxide was manufactured by the same method as the above except having made it set to 0.95:0.05.

About the obtained fired material, when tap density (unit: g/ml) and specific surface area (unit: m²/g) were measured, it became what is altogether settled in the range of the following expressions of relations (1). Aggregated particle shape was not maintained like the below-mentioned comparative example 1, and when the lithium cobalt multiple oxide with low tap density obtained by grinding was used, an expression of relations (1) was not able to be filled. This relation is shown in Table 1.

Expression of relations (1): $0.8 \leq [(\text{tap density}) \times 10 / \{(\text{specific surface area}) + 20\}] \leq 1.5$

[0034]

[Table 1]

	組成 (モル比)	タップ密度 (g/ml)	比表面積 (m ² /g)	関係式 (1) による値
実施例 1	① LiCo _{0.95} Mg _{0.05} O ₂	2.32	0.67	1.122
	② LiCo _{0.98} Mg _{0.02} O ₂	2.24	0.48	1.094
	③ LiCo _{0.99} Mg _{0.01} O ₂	2.23	0.59	1.083
	④ LiCo _{0.95} Ca _{0.05} O ₂	2.10	0.92	1.004
比較例 1	LiCo _{0.95} Mg _{0.05} O ₂	1.60	0.94	0.764

[0035]

[Example 2] (composition and physical properties of positive active material)

About the fired material which compounded the positive active material which replaced some cobalt by magnesium or calcium like Example 1, when tap density (unit: g/ml) and the particle size distribution D50 (unit: micrometer) were measured, it became what is altogether settled in the range of the following expressions of relations (2). Aggregated particle shape was not maintained like the below-mentioned comparative example 1, and when the lithium cobalt multiple oxide with low tap density obtained by grinding was used, an expression of relations (2) was not able to be filled. This relation is shown in Table 2.

Expression of relations (2): $1 \leq [(\text{tap density}) \times 10 / (\text{particle size distribution D50})] \leq 3$

[0036]

[Table 2]

	組成 (モル比)	タップ密度 (g/ml)	粒度分布 D50 (μm)	関係式 (2) による値
実施例 2	① $\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	2.32	11.35	2.044
	② $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	2.24	13.80	1.623
	③ $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	2.23	15.59	1.430
	④ $\text{LiCo}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$	2.10	8.76	2.397
比較例 1	$\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	1.60	5.01	3.194

[0037]

[Example 3] (production and the quality assessment of a cell)

The cell was produced as follows using the positive active material manufactured in Example 1, and charge-and-discharge capacity was measured. To 70 % of the weight of active material powder, 10 % of the weight of PVDF(s) (poly α -vinylidene) which are 20 % of the weight of acetylene black and the binder which are conducting materials were mixed, and NMP (n-methyl pyrrolidone) was added and pasted to it. It applied so that the active material weight after drying this to the aluminium foil of 20-micrometer thickness might become 0.05 g/cm^2 , and vacuum drying was performed at 120 **, and it pierced to disc-like [of 1 cmphi], and was considered as the anode. as a negative electrode — a lithium metal — the mixed solution of the volume ratio 3:7 of ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) which make LiPF_6 of 1M a supporting electrolyte was used for the electrolysis solution. The electrolysis solution was infiltrated into the separator which consists of polyethylene, and the 2032 type coin cell was produced in the glove box of Ar atmosphere in which the dew point was managed by -80 **. The sample 1 which maintained the shape of a ball which is aggregated particle shape, and filled the expression of relations (1) and (2) when charge and discharge were performed for cut-off voltage by 3.0V at the time of 4.2V and discharge at the time of charge, after neglecting the produced cell for about 24 hours and stabilizing OCV -4 compared with the comparative example 1 with which grinding mixing of the after-mentioned of ** is carried out, and the expression of relations (1) and (2) is not filled, the value with high initial service capacity was shown. An initial service capacity value is shown in Table 3.

[0038]

[Table 3]

	組成 (モル比)	初期放電容量 (a.u.) ※
実施例 3	① $\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	102
	② $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	106
	③ $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	106
	④ $\text{LiCo}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$	103
比較例 1	$\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	100

※初期放電容量は、比較例 1 を 100 とした相対値。

[0039]

[Comparative example 1] (composition and physical properties of positive active material)

In order to compound the positive active material which replaced some cobalt with magnesium, Cobalt hydroxide and lithium carbonate which were adjusted so that the mole ratio of cobalt and magnesium might be set to 0.95:0.05, Weighing was carried out and positive active material was compounded like Example 1 except having carried out grinding mixing so that mole-ratio Li/(Co+Mg) of lithium and (cobalt + magnesium) might be set to 1.00. This positive active material is a lithium cobalt multiple oxide with low tap density which did not maintain aggregated particle shape but was obtained by grinding.

Initial service capacity as a result of being obtained is shown in Tables 1-3 from the expression of relations (1) and (2).

[0040]

The positive active material for nonaqueous electrolyte secondary cells which consists of a lithium multiple oxide obtained in the example so that clearly from the result of above-mentioned Examples 1-3 and the comparative example 1, By making alkaline-earth metals, such as Mg and Ca, dissolve (coprecipitation), maintaining aggregated particle shape without grinding, High cell capacity (initial service capacity) can be given by raising the moldability and pack density at the time of forming an electrode, and filling both the expressions of relations of tap density, specific surface area and tap density, and mean particle diameter further.

Initial service capacity is [without filling the expression of relations (1) and (2) with the comparative example 1 which uses the lithium cobalt multiple oxide with low tap density which did not maintain aggregated particle shape but was obtained by grinding on the other hand / example] low.

[0041]

[Effect of the Invention]

The positive active material for nonaqueous electrolyte secondary cells of this invention, By it being possible to aim at the moldability as an anode and improvement in pack density by using as positive active material of a nonaqueous electrolyte secondary cell, and filling both the expressions of relations of tap density, specific surface area and tap density, and mean particle diameter further, The effect that the very high rechargeable battery of cell capacity can be provided is acquired.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] They are the tap density of a lithium multiple oxide, specific surface area, and a figure showing an expression of relations (1).

[Drawing 2] They are the tap density of a lithium multiple oxide, mean particle diameter, and a figure showing an expression of relations (2).

[Translation done.]